

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08J 5/00
C08J 4/00

(11) 공개번호 특 1999-003518
(43) 공개일자 1999년 11월 25일

(21) 출원번호	10-1999-0015001
(22) 출원일자	1999년 04월 27일
(30) 우선권주장	1998년 04월 28일 독일(DE)
(71) 출원인	데구사-젤스 악티엔게젤샤프트
(72) 발명자	독일 대-60311 프랑크푸르트 암 마인 바이스프라우엔 슈트라세 9 바프-손크리슈토프 독일 대-63452 하우모짜르트슈트라세 1 크라우터게르트루트 독일 대-06110 할레리베나우어슈트라세 11 괴셀레올리히 독일 대-06114 할레라테나우플라츠 14
(74) 대리인	이병호

심사청구 : 없음

(54) 두개의 고형체의 접합방법 및 이로부터 수득된 구조요소

요약

본 발명은 황 함유 오가노실란의 단분자 층(monomolecular layer)으로 먼저 피복된 사실상 평활한 표면에 의하여 두개의 고형체(solid body), 특히 규소의 두개의 고형체를 접합(joining)시키는 방법 및 이로부터 수득한, 마이크로전자공학 또는 마이크로기계학 분야에 사용할 수 있는 고형체에 관한 것이다.

도면

도 1

색인어

고형체, 구조 요소, 표면, 접합, 열처리

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 비스(알콕시실릴프로필)디설파이 사용되는 경우인 본 발명의 결합의 예를 나타낸다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 황 함유 오가노실란의 단분자 층으로 먼저 피복된 사실상 평활한 표면을 통하여 두 고형체를 접합시키는 방법 및 이로부터 수득한 복합 고형체에 관한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

충분히 평활하고 청정한 고형체 표면들을 접착력에 의하여 실온에서 서로 접합시킬 수 있다는 것은 공지되어 있다. 초기의 약한 상호작용은, 규소 고형체가 사용되는 경우 800 내지 1100°C의 온도에서 수행하는 열처리에 의하여 고형체가 더이상 서로 분리되지 않을 수 있을 정도로 강화된다. 문헌에서 '웨이퍼 결합', '직접 결합' 또는 '용해 결합'이라는 표제로 기술되어 있는 이러한 방법은 그 동안 마이크로전자공학 및 마이크로시스템들 분야에서 중요한 위치를 차지하고 있었다.

당해 기술분야에서 선행 개발에 대한 논평은 논문[참조: 'History and Future of Semiconductor Wafer Bonding', U. Gosele, H. Stenzel, M. Reiche, T. Martini, H. Steinkirchner und Q. -Y. Tong in 'Solid State Phenomena' 47 & 48, pp. 33 to 44 (1995)]에서 찾을 수 있다.

웨이퍼 결합은 규소 고형체를 접합시키는 것에 한정되지는 않는다. 다수의 다른 물질을 이러한 방법으로 서로 접합시킬 수 있다. 그러나, 다른 요인들중에서, 허용할 수 있는 결합 강도를 수득하기 위하여 필요한 고온으로부터 문제가 발생한다. 그 결과, 감온성 구조 뿐만 아니라 각각의 성분의 열팽창률이 상이한 물질 조합을 함유하는 구조 요소(structural element)는 현재는 충분히 강하게 결합될 수 없다.

규소 웨이퍼의 웨이퍼 결합을 실온에서 수행할 수 있는 방법 또한 제안되었다. 그러나, 당해 방법은 표면에 흡착질이 없어야 할 필요가 있어, 초고진공에서만 달성될 수 있다. 이와 관련하여 필요한 청정성은 고온에서의 열처리에 의해 달성될 수 있지만, 이 공정 역시 감온성 구조에 부적합하다는 것을 의미하고, 또 다른 방법으로는 플라즈마 에칭 방법을 사용해야 한다. 당해 방법 역시 웨이퍼의 가열 공정을 수반한다. 실온에서 수행되는 방법으로 고온력이 수득될 수 있지만, 당해 방법으로 결합된 구조를 분리시키는 것은 더이상 가능하지 않다.

이러한 유형의 방법은 예를 들면, 독일 특허 제44 09 931호에 기술되어 있다. 당해 명세서에는 선행 기술로서 무엇보다도, 규소 웨이퍼의 표면을 우선 고도로 연마하고, (고밀도의 하이드록사이드 그룹을 생성시키기 위하여) H_2SO_4 과 H_2O_2 용액의 혼합물로 처리하여 웨이퍼의 표면을 친수성이 되게 한 다음, 물이 이 물 사이에 존재하는 동안 물을 실온에서 가깝게 또는 근접하게 접촉시키는, 규소 웨이퍼의 직접 결합 방법이 기술되어 있다. 이어서, 웨이퍼를 열처리하여 규소와의 반응에 의하여 웨이퍼 사이의 물을 제거하고, 규소-산소 공유 결합에 의하여 웨이퍼를 접합시킨다.

또한, 독일 특허 제44 09 931호에 따른 발명의 몇가지 변형에서는, 물 분자를 접합시킬 웨이퍼의 표면에 적용하지만, 이러한 표면에 하이드록사이드 그룹을 형성하기 위함일 뿐이다. 이어서, 잔류 물 분자를 제거하며, 이는 사실상 웨이퍼가 서로 결합하기 전이다.

따라서, 두 경우중 어느 것도 서로 결합되는 웨이퍼 사이에 중간층이 없으며, 단순히 하이드록사이드 그룹의 축합에 의하여 형성된 공유 결합이 존재할 뿐이다.

미리 가열시킨 평활한 표면에 의한 두 고형체의 결합은 이전에 공개된 출원에는 기재되어 있지 않다.

표면 친수성 그 자체는 예를 들면 알킬트리알콕시실란을 사용한 반응에 의하여 소수성화된다.

이어서 이러한 처리된 표면의 고정된 결합이 장쇄 알킬 라디칼의 물리적 얽힘(entanglement)의 결과로 발생한다. 공유 결합은 알킬 라디칼의 반응성 끝으로 인하여 형성될 수 없다.

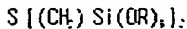
또다른 공지된 방법에서 랭뮤어-블로젯(Langmuir-Blodgett) 기술이 표면을 도포하는데 사용되지만, 이는 복잡하고 경비가 많이 드는 공정이다.

본 발명의 목적은 상대적으로 낮은 온도에서 고형체를 공유 결합에 의하여 서로 접합시키는 더욱 유리한 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 유기 규소 화합물(organosilicon compound)을 사용하여 두개의 고형체의 사실상 평활한 표면을 서로 접합시키는 방법을 제공하며, 당해 방법은 화학식 1의 화합물의 단분자 층을 두개의 고형체의 표면에 도포하는 것을 특징으로 한다.

화학식 1



상기식에서,

R은 메틸, 에틸 또는 프로필, 특히 메틸 또는 에틸이고,

x는 1, 2, 3 또는 4, 특히 3이며,

y는 2 내지 6, 특히 2이다.

화학식 1의 화합물의 분자, 예를 들면, 규소 표면의 하이드록사이드 그룹에 대한 공유 결합이 발생한다. 이어서 고형체 표면들을 서로 접촉시킨다.

첫째로 반 데르 바알스(Van der Waals) 상호작용이 반대방향으로 향한 웨이퍼에 고정된 유기 분자 사이에서 발생한다. 약 170°C의 후속적인 열처리 동안에 S-S 결합이 부대 전자를 갖는 매우 반응성인 화학종(유리 라디칼)의 형성으로 파괴된다.

이제 반대방향으로 향한 웨이퍼 표면에 결합된 두개의 유리 라디칼이 서로 반응하는 경우, 공유 결합이 계면에서 형성된다(도 1). 계면 에너지가 발생한다(20 내지 300 - 400mJ/m²).

이러한 방법으로 기재 표면상의 단분자 층에 존재하는 화학식 1에 따른 화합물에 의하여 이러한 표면을 공유적으로 접합시킬 수 있다. 공유 결합은 선행 기술에 기재되어 있는 반 데르 바알스 상호작용 또는 수소 브릿지 결합보다 안정성이 현저히 높다.

본 발명에 따른 방법은 특히 친수성 표면에 적합하다. 친수성 표면은 예를 들면, H_2SO_4 와 H_2O_2 용액의 혼합물로 처리함으로써 임의로 생성된다. 바람직한 양태에서 화학식 1에 따른 화합물중 하나는 유기 용매중의 화합물의 희석 용액으로부터 기재(표면)에 도포시킨다. 당해 용액중의 화학식 1에 따른 화합물의 농도는 >0 내지 $\leq 10^{-4}$ mol/l이다.

적합한 용매는 포화 탄화수소, 에테르 및 직쇄 및 분지형 탄화수소, 예를 들면, 톨루엔 및 헥산을 포함한다. 본 발명에 따라 처리되는 고체는 특히 규소, 이산화규소, 사파이어(Al_2O_3), 비소화갈륨(GaAs) 또는 금으로

이루어진 것을 포함한다고 이해된다. 이들 고체(기재)는 천연 산화물 층(Si, SiO₂, Al₂O₃, GaAs)을 갖거나, 산화물 층, 예를 들면, Y-Ba-Cu-O로 피복된 다음, 천수성 Si 표면처럼 반응할 수 있다.

당해 방법은 일반적으로 다음과 같이 수행한다.

적합한 기재를 불활성 기체 대기중에서 톨루엔중의 화학식 1의 약 10⁻¹ 몰의 용액에 노출시킨다. 약 5시간 후 기재를 용액으로부터 이동시키고, 톨루엔, 아세톤 및 메탄올로 차례로 세척한 다음, 초음파 욕중의 메탄올에서 2분 동안 2회 처리한다.

이어서 용매 잔사를 동시에 원심분리(3000r.p.m., 5분)하면서 약하게 가열함으로써 웨이퍼로부터 제거한다. 이제 웨이퍼를 초순수 수로 완전히 헹구어 분진 입자를 제거하고, 건조상태로 재원심분리한 다음, 서로 접촉시킨다. 반 데르 바알스 힘이 반대방향으로 향하는 웨이퍼 면에 부동화된 유기 분자 사이에서 자발적으로 발생한다. 그다음 웨이퍼 쌍을 가열판상에서 170°C에서 5분 동안 가열한 다음 실온으로 냉각시킨다. 이러한 처리 후 공유 결합이 웨이퍼 사이에서 형성된다.

유리한 양태에서 화학식 1에 따르는 화합물을 기체 상으로 전환시킨 다음 표면상의 단분자 층에 부착시킨다.

기체 상으로부터의 도포공정은 예를 들면 데시케이터 속에서 수행할 수 있다. 이를 위하여 화학식 1의 화합물 뿐만 아니라 기체가 함유된 데시케이터를 수 mbar의 압력으로 배기시킨다. 이어서 진공 펌프의 라인을 끈다. 5시간 후 기재를 유기 설파이드의 단층으로 피복시키고 위에서 기술한 바와 같이, 접촉시킬 수 있다.

본 발명의 양태에서의 반응은 UV 광을 사용하여 개시시킬 수 있다.

본 발명은 또한 당해 방법에 의해 생성된, 표면이 화학식 1에 따르는 화합물에 의해 표면상에 형성된 단분자 층을 통하여 서로 공유적으로 접합된 두개의 고형체를 포함하는 구조 요소를 제공한다.

실시에

복합 고형체(Si)를 선행 기술에 따라 생성된 것(LB 필름)과 본 발명에 따르는 방법에 따라 생성된 것(디설파이드 Si 266)을 비교하여 다음과 같은 결과를 수득하였다:

[표 1]

파라미터	LB-필름 (Adv. Mater. 1997)	Si 266 (DEBUSSA)
계면에서의 ML	4	2
계면에서의 두께	약 8nm	약 1nm
RT에서의 결합 강도	100 내지 350mJ/m ²	약 20mJ/m ²
열처리 후의 결합 강도	T가 60°C 초과에서 분해	300 내지 400mJ/m ² (170°C)
WW 기재/필름	반 데르 바알스	공유 결합
WW ML/ML	반 데르 바알스 + 얽힘	공유 결합
부착 방법	행유어-블로젯	용액으로부터 흡착
ML: 단층 RT: 실온 WW: 상호작용		

결합 에너지는 반응 파라미터를 최적화시킴으로써 증가시킬 수 있다: Si 266 - 20°C: 50 - 80mJ/m²; Si 266 - 160°C(3min): 400 - 500mJ/m² 또는 UV-Licht(365nm, 7min): 750mJ/m²

Si 69 - 20°C: 60 - 90mJ/m²; Si 69 - 80°C(3min) 또는 20°C(10 내지 14일): 400mJ/m²

Si 266의 단층으로 피복된 두 물질 사이의 반응은 UV 광(365nm, 7min)으로 조사하여 개시시킬 수 있다. UV 광으로 조사시키기 위하여, Si 디스크를 석영 웨이퍼로 대체시킨다.

발명의 효과

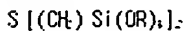
본 발명의 방법을 사용하면 상대적으로 낮은 온도에서 고형체를 공유 결합에 의하여 서로 접합시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화학식 1의 화합물의 단분자 층을 두개의 고형체의 표면에 도포시킨 다음 고형체 표면을 접촉시킴을 특징으로 하여, 유기 규소 화합물을 사용하여 두개의 고형체의 사실상 평활한 표면을 접합하는 방법.

화학식 1



상기식에서,

R은 메틸, 에틸 또는 프로필이고,

x는 1, 2, 3 또는 4이며,

y는 2 내지 6이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 비스(알콕시실릴프로필)디설파이 화학식 1의 화합물로서 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 천수성 표면을 갖는 고체가 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 화학식 1에 따르는 화합물이 >0 내지 10^3 mol/l의 농도를 갖는 용액의 형태로 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 10 내지 30°C의 온도에서 수행하고, 임의로 150 내지 200°C의 온도에서 열처리함을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 화학식 1에 따르는 화합물이 증기 상으로부터 도포됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

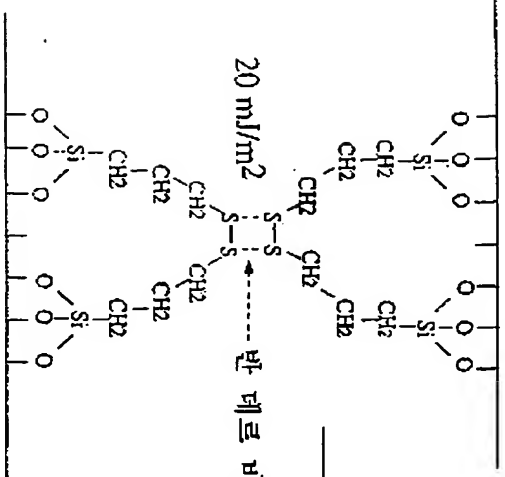
제1항에 있어서, UV 광을 사용하여 반응을 개시시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

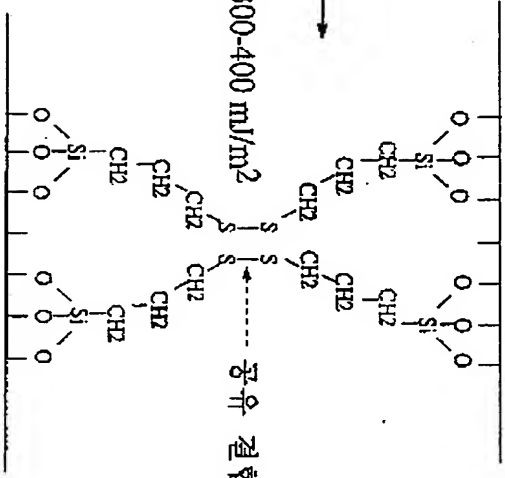
표면이 화학식 1의 화합물에 의해 형성된 단분자 층에 의하여 서로 접합된 두개의 고형체를 포함하는, 특히 마이크로전자공학 또는 마이크로기계학용의 복합 구조 요소.

도면

Si-웨이퍼 1



Si-웨이퍼 1



20 ml/m²

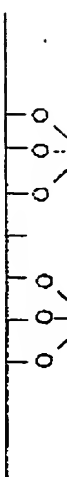
반 테르 바인스 힘

300-400 ml/m²

공유 결합

170°C

Si-웨이퍼 2



Si-웨이퍼 2

